

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C12N 9/98, C11D 3/386	A1	(11) 国際公開番号 WO98/01544 (43) 国際公開日 1998年1月15日(15.01.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02395 (22) 国際出願日 1997年7月9日(09.07.97) (30) 優先権データ 特願平8/201158 1996年7月10日(10.07.96) JP (71) 出願人（米国を除くすべての指定国について） 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP) (72) 発明者；および (75) 発明者／出願人（米国についてのみ） 石川 剛(ISHIKAWA, Takeshi)[JP/JP] 黒田 茂(KURODA, Shigeru)[JP/JP] 小塙 淳(KOZUKA, Jun)[JP/JP] 四方資通(SHIKATA, Shitsuw)[JP/JP] 野村昌史(NOMURA, Masafumi)[JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP) (74) 代理人 弁理士 細田芳徳(HOSODA, Yoshinori) 〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所 Osaka, (JP)	(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54)Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ENZYME GRANULES

(54)発明の名称 酵素造粒物の製造方法

(57) Abstract

A process for the production of enzyme granules, characterized by comprising the step (a) of mixing a granule-forming composition which comprises enzyme and 10 to 40 % by weight of a thermoplastic water-soluble binder having a melting or softening point of 35 to 80 °C and is substantially free from water and the step (b) of extrusion-molding the mixture obtained in the step (a) at a temperature of the melting or softening point of the binder or above; and a detergent composition comprising the enzyme granules produced by the process and a detergent. The process can give enzyme granules reduced in the lowering of the enzymatic activity. The enzyme granules produced by the process have a narrow particle size distribution and therefore are difficult to classify even when added to a detergent. Further, the process permits a high degree of freedom in the formulation and is advantageous in that the materials little adhere to the inside wall of the machine used in the production.

(57) 要約

工程 a : 融点若しくは軟化点が 35 ~ 80 °C の熱可塑性水溶性バインダーを 10 ~ 40 重量% 含む、実質的に水を含まない酵素含有造粒成分を混合する工程、
 工程 b : 工程 a で得られた混合物を、前記熱可塑性水溶性バインダーの融点若しくは軟化点以上の温度で押出成形する工程、を含むことを特徴とする酵素造粒物の製造方法、並びに上記の製造方法により得られる酵素造粒物と洗浄剤とが混合してなる洗浄剤組成物。本発明の酵素造粒物の製造方法は、酵素活性の低下が抑えられた酵素造粒物の製造方法を提供する。さらに本発明の方法により得られる酵素造粒物は粒度分布が狭いため、洗剤中等に配合した場合でも分級されにくく。さらに本発明の製造方法は、組成の自由度が高いものであり、しかも製造に用いる機械内への原料等の付着が少ない。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード

A L	アルバニア	E S	スペイン	L R	リベリア	S G	シンガポール
A M	アルメニア	F I	フィンランド	L S	レソト	S I	スロヴェニア
A T	オーストリア	F R	フランス	L T	リトアニア	S K	スロヴァキア共和国
A U	オーストラリア	G A	ガボン	L U	ルクセンブルグ	S L	シエラレオネ
A Z	オゼルバイジャン	G B	英国	L V	ラトヴィア	S N	セネガル
B A	ボズニア・エルツェゴビナ	G E	グルジア	M C	モナコ	S Z	スウェーデン
B B	バルバドス	G H	ガーナ	M D	モルドバ共和国	T D	チャード
B E	ベルギー	G M	ガンビア	M G	マダガスカル	T G	トーゴ
B F	ブルギナ・ファソ	G N	ギニア	M K	マケドニア旧ユーゴス	T J	タジキスタン
B G	ブルガリア	G R	ギリシャ	M K	ラヴィア共和国	T M	トルクメニスタン
B J	ベナン	H U	ハンガリー	M L	マリ	T R	トルコ
B R	ブラジル	I D	インドネシア	M N	モンゴル	T T	トリニダード・トバゴ
B Y	ベラルーシ	I E	アイルランド	M R	モーリタニア	U A	ウクライナ
C A	カナダ	I L	イスラエル	M W	マラウイ	U G	ウガンダ
C F	中央アフリカ共和国	I S	アイスランド	M X	メキシコ	U S	米国
C G	コンゴ	I T	イタリア	N E	ニジェール	U Z	ウズベキスタン
C H	スイス	J P	日本	N L	オランダ	V N	ヴィエトナム
C I	コート・ジボアール	K E	ケニア	N O	ノルウェー	Y U	ユゴスラビア
C M	カメルーン	K G	ギリギスタン	N Z	ニュージーランド	Z W	ジンバブエ
C N	中国	K P	朝鮮民主主義人民共和国	P L	ポーランド		
C U	キューバ	K R	大韓民国	P T	ポルトガル		
C Z	チェコ共和国	K Z	カザフスタン	R O	ルーマニア		
D E	ドイツ	L C	セントルシア	R U	ロシア連邦		
D K	デンマーク	L I	リヒテンシュタイン	S D	スウェーデン		
E E	エストニア	L K	スリランカ	S E	スウェーデン		

明 細 書

酵素造粒物の製造方法

技術分野

本発明は、酵素造粒物の製造方法に関する。更に詳細には酵素含有粉末を酵素活性の低下を最小限に留めて粒径の均一な造粒物にする酵素造粒物の製造方法に関する。この酵素造粒物は洗剤、漂白剤、浴剤等に使用され、食肉軟化剤、炊飯用酵素剤、飼料添加用酵素剤にも利用される。

背景技術

酵素原末の造粒方法には、従来から多くの研究がなされている。例えば、圧密成形時にバインダーとして水を添加する湿式造粒法としては、特公昭56-49554号公報において3～25%の水を用いて押出成形する方法、特開昭57-137400号公報において酵素原末をポリアクリル酸アミドで潤滑性を保持しながら、水を用いて押出成形する方法、E P 564476号公報において酵素原末を水溶性有機ポリマーで潤滑性を保持しながら、水を用いて押出成形する方法などが挙げられる。

しかしながら、これらの方法はいずれもバインダーとして水を用いることから、保存安定性の確保、製品物性の改良のために造粒後に乾燥操作が必須である。この場合、保存時の酵素の失活を避けるには、低水分域まで乾燥させる必要があるため、顆粒化した粒子の乾燥は、必要となる乾燥エネルギーが高く、酵素に与える熱履歴も大きくなり好ましくない。

一方、酵素原末の造粒操作で乾燥を必要としない非水系の造粒方法としては、スクリーン発熱による酵素失活のため押出成形は困難であると一般に考えられており、攪拌転動造粒法が通常使用されている。例えば、WO 87/04184号

において、酵素原末にバインダーとしてワックスを加えた混合物をワックスの融点以上に加温して攪拌転動造粒を行う方法が開示されている。しかし、この方法では、攪拌転動造粒法を用いるため造粒物の粒度分布が広くなり、収率の低下、酵素造粒物の配合中の分級といった問題がある。核を用いない微粉からの転動造粒では機内付着を起こさないために組成に特別な配慮が必要であり、このことが造粒組成のフレキシビリティーを低下させるといった問題がある。

発明の開示

従って、本発明の目的は、酵素活性の低下が抑えられ、洗剤等に配合した際に分級されにくい、粒度分布が狭く、かつ組成の自由度の高い酵素造粒物の製造方法を提供することにある。さらに本発明の目的は、かかる製造方法により得られる酵素造粒物を含有する洗浄剤組成物を提供することにある。

本発明者らは、熱安定性の低い酵素原末を失活することなく造粒して顆粒化することを目的として鋭意研究を重ねた結果、非水系で熱可塑性水溶性バインダーを結合剤及び潤滑剤として用い、押出成形した場合、意外にも非水系であっても押出スクリーンでの発熱を抑えることができ、酵素失活の少ない粒径が均一な酵素造粒物を低エネルギーコストで得られることを見出した。

即ち、本発明の要旨は、

(1) 工程 a : 融点若しくは軟化点が 35 ~ 80 °C の熱可塑性水溶性バインダーを 10 ~ 40 重量% 含む、実質的に水を含まない酵素含有造粒成分を混合する工程、

工程 b : 工程 a で得られた混合物を、前記熱可塑性水溶性バインダーの融点若しくは軟化点以上の温度で押出成形する工程、
を含むことを特徴とする酵素造粒物の製造方法、

(2) 熱可塑性水溶性バインダーが、ポリエチレングリコール、ポリプロピ

レングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、及びポリオキシエチレンフェノールエーテルからなる群より選択される1種以上の物質である前記〔1〕記載の製造方法、

〔3〕さらに、

工程c：工程bにおいて得られる押出成形物を冷却する工程、を設ける前記〔1〕又は〔2〕記載の製造方法、

〔4〕さらに、

工程d：工程b又は工程cにおいて得られる押出成形物を球形化する工程、を設ける前記〔1〕～〔3〕いずれか記載の製造方法、

〔5〕球形化された押出成形物の平均球形度が100～200%である前記〔4〕記載の製造方法、

〔6〕さらに、

工程e：工程b、工程c、又は工程dにおいて得られる、押出成形物又は球形化された押出成形物を被覆する工程、を設ける前記〔1〕～〔5〕いずれか記載の製造方法、

〔7〕攪拌転動造粒することにより、押出成形物又は球形化された押出成形物を被覆する前記〔6〕記載の製造方法、

〔8〕被覆層の厚みが200μm以下である前記〔6〕又は〔7〕記載の製造方法、

〔9〕被覆層の組成が、水難溶性粉末を20～95重量%、融点若しくは軟化点が35～80°Cの熱可塑性水溶性バインダーを5～30重量%含む前記〔6〕～〔8〕いずれか記載の製造方法、

〔10〕前記〔1〕～〔9〕いずれか記載の製造方法により得られる酵素造粒物と洗浄剤とが混合してなる洗浄剤組成物、に関するものである。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例14、15、17及び比較例4で得られた酵素造粒物の粒度分布を示す図である。図中、△は実施例14のデータ、▲は実施例15のデータ、○は実施例17のデータ、及び●は比較例4のデータである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の酵素造粒物の製造方法は、工程a：融点若しくは軟化点が35～80°Cの熱可塑性水溶性バインダーを10～40重量%含む、実質的に水を含まない酵素含有造粒成分を混合する工程、及び工程b：工程aで得られた混合物を、前記熱可塑性水溶性バインダーの融点若しくは軟化点以上の温度で押出成形する工程を含み、さらに必要に応じて工程c～工程gまでの各工程を含む。以下、各工程順に説明する。

(1) 工程aについて

工程aは、融点若しくは軟化点が35～80°Cの熱可塑性水溶性バインダーを10～40重量%含む、実質的に水を含まない酵素含有造粒成分を混合する工程である。ここで、酵素含有造粒成分としては、酵素原末、融点若しくは軟化点が35～80°Cの熱可塑性水溶性バインダー、各種の添加剤等が挙げられる。

本発明における酵素含有造粒成分は造粒後に乾燥操作を不要とさせるために実質的に水を含まないものである。ここでいう「実質的に水を含まない」とは、全酵素含有造粒成分中、3重量%以下の水分量をいう。かかる水分量は、好ましくは2.5重量%以下であり、より好ましくは2.0重量%以下である。かかる程度であれば乾燥無しで造粒することが可能である。したがって、酵素原末中の水分量は、酵素含有造粒成分中の水分が所定の範囲内に収まる限り、特に限定されない。なお、酵素含有造粒成分中の水分量は、例えば105°C雰囲気中に60分間維持して放出された水分量を測定して求めることができる。

a) 酵素原末

本発明に用いられる酵素原末とは、通常、微生物の生産する酵素を培養濾過したものとを言い、培養、分離条件により多々の成分を含んでいてもよい。具体的には、安定化剤、芒硝、不純物、水等である。

また、酵素原末は、乾燥粉体の形のみならず、特開平8-41491号公報に記載の水性二相分配のような方法で得られる、PEG（ポリエチレングリコール）を大量に含む酵素原末であってもよい。この場合に含まれるPEGは、下記の融点又は軟化点が35～80°Cの熱可塑性水溶性バインダーとして扱われる。

本発明に用いられる酵素は特に限定されないが、例えばプロテアーゼ、エステラーゼ、およびカルボヒドラーーゼからなる群より選ばれる1種以上の酵素が挙げられる。

プロテアーゼの具体例としては、ペプシン、トリプシン、キモトリプシン、コラーゲナーゼ、ケラチナーゼ、エラスターーゼ、スプリシチン、パパイン、アミノペプチターゼ、カルボキシペプチターゼ等が挙げられる。エステラーゼの具体例としては、ガストリックリパーゼ、パンクレアチックリパーゼ、植物リパーゼ類、ホスホリパーゼ類、コリンエステラーゼ類、ホスファターゼ類等が挙げられる。カルボヒドラーーゼとしては、セルラーーゼ、マルターゼ、サッカラーゼ、アミラーゼ、ペクチナーゼ、 α -及び β -グリコシダーゼ等が挙げられる。

本発明において、上記の酵素原末の配合量は特に限定されないが、酵素含有造粒成分中3～90重量%であることが好ましく、10～60重量%であることがより好ましく、15～50重量%であることが特に望ましい。

3%未満では、原末の絶対量が小さ過ぎるため、混合物の均一性に対する信頼度が低くなる場合がある。

また、造粒成分混合物に十分な潤滑性を与える熱可塑性水溶性バインダーを配合する観点から、90重量%以下が好ましい。

b) 融点又は軟化点が35～80°Cの熱可塑性水溶性バインダー

かかるバインダーとしては、例えば水溶性高分子、非イオン界面活性剤等が挙げられる。水溶性高分子としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレン glycol 等が挙げられる。非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンフェノールエーテル等が挙げられる。

これらの熱可塑性水溶性バインダーは、1種の成分を単独で用いてもよく、2種以上の成分を組み合わせて用いても良い。

また、本発明に用いられる熱可塑性水溶性バインダーは、その融点又は軟化点が35～80°Cのものであるが、45～70°Cのものがより好ましく、50～65°Cのものが特に好ましい。

保存時に、バインダーの溶融もしくは軟化により物性劣化が起こらないために融点又は軟化点は35°C以上のものが好ましく、造粒操作時の酵素失活を抑える観点から80°C以下のものが好ましい。

なお、本発明において融点は、日本工業規格JIS-K0064(1192)記載の融点測定法で測定する。また、軟化点も上記JIS-K0064(1192)記載の融点測定法で測定する。

熱可塑性水溶性バインダーの配合目的は、結合剤及び潤滑剤として用いることであり、その配合量は粉末組成の吸油能などにより調整が必要であるが、酵素含有造粒成分中10～40重量%、好ましくは13～30重量%、より好ましくは15～25重量%の範囲で、その性能を達成できる。配合量が10重量%よりも少ないと、押出物の成形不良、能力低下だけでなく押出スクリーン上の抵抗に起因した発熱が起こり、酵素の失活を促進する場合がある。また配合量が40重量%よりも大きい時には、押出時の発熱は少ないもののスクリーンから押出されたヌードル同士がお互いに合一してしまうため、ヌードル形状の製品が得にくい場合がある。

c) 各種の添加剤

本発明における酵素含有造粒成分においては、酵素の安定性に悪影響を及ぼさない公知の物質を、增量剤、希釈剤、可溶化剤、崩壊剤、潤滑剤、顔料、染料、香料等としてさらに適宜配合することができる。例えば、無機塩類、水不溶性微粉末、穀物粉、セルロース誘導体、澱粉分解物等が挙げられる。

無機塩類としては、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、塩化ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。水不溶性微粉末としては、タルク、クレー、シリカ、アルミナ、カオリン等が挙げられる。穀物粉としては、麦類、とうもろこし、米、芋類、豆類等から得られる穀物粉や澱粉またはそれらの混合物が挙げられる。セルロース誘導体としては、微結晶セルロース、低置換度ヒドロキシプロピルセルロース（L-HPC）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等が挙げられる。澱粉分解物としては、デキストリン、糖類等が挙げられる。中でも大豆粉や澱粉分解物は保存安定性の向上に寄与する。

中でも、芒硝（硫酸ナトリウム）は水への溶解性が良好で分散剤としても働くため、好ましく用いられる。

かかる增量剤等の配合量は、酵素原末の活性値、造粒物として所望の活性、原末の嵩、吸油能等から総合的に決定する必要があるが、酵素含有造粒成分の 80 重量%以下が好ましく、20～70 重量%がより好ましい。

d) 混合方法

酵素原末、熱可塑性水溶性バインダー、また必要により添加される各種の添加剤を混合する方法は特に限定されず、混合開始時には熱可塑性水溶性バインダーは固体状でも液状でもいずれでもよいが、少なくとも押出終了時点で、好ましくは混合終了時点で熱可塑性水溶性バインダーが十分に溶融もしくは軟化していること、十分に混合されていること、そして必要以上の熱履歴を酵素に与えないことが重要である。したがって、例えば以下の態様が考えられる。

- ① 最後に乾燥工程を経ている酵素原末を用いる場合に、乾燥直後の原末に、固体状の熱可塑性水溶性バインダー、增量剤等を配合／混合し、酵素原末の顯熱により熱可塑性水溶性バインダーを溶融もしくは軟化させる態様。
- ② 酵素原末、固体状の熱可塑性水溶性バインダー、增量剤等を配合／混合し、外部から熱を与えることで熱可塑性水溶性バインダーを溶融もしくは軟化させる態様。
- ③ 热可塑性水溶性バインダーを予め溶融もしくは軟化させておき、液状のバインダーと酵素原末、增量剤等とを混合する態様。

また、上記成分の混合に用いられる混合機としては特に限定されるものではないが、例えばナウターミキサー（ホソカワミクロン（株）製）、V型ブレンダ（（株）ダルトン製）、ハイスピードミキサー（深江工業（株）製）、ヘンシェルミキサー（三井三池鉱山（株）製）、レディゲミキサー（レディゲ社製）等が挙げられる。

（2）工程 b について

工程 b は、工程 a で得られた混合物を、前記熱可塑性水溶性バインダーの融点若しくは軟化点以上の温度で押出成形する工程である。

ここで用いられる押出造粒機は特に限定されないが、ペレッターダブル、ツインドームグラン、ディスクペレッター（不二パウダル（株）製）、バスケット式製粒機（（株）菊水製作所製）、グラニュライザ（ホソカワミクロン（株）製）等が挙げられる。

このようにして直径 200～3000 μm の円柱状の押出成形物を得ることができる。かかる押出成形物はそのまま酵素造粒物として用いることができるが、要求される製品の態様によっては、さらに後の任意の工程（工程 c～工程 g）に適宜付しても良い。

(3) 工程 c について

工程 c は、工程 b において得られる押出成形物を冷却する工程である。押出成形物を冷却することにより、成形物の合一化や塊状化を抑えることができるため好適である。

冷却条件としては、熱可塑性水溶性バインダーの融点以下に冷却することが好ましく、さらには酵素が失活しない温度以下まで冷却することが好ましく、例えば、50°C以下が好ましく、さらに30°C以下が好ましい。

押出成形物を冷却する方法としては、放冷する方法を用いても良いが、工業的には振動コンベア、流動層等を用いたりして冷風をあてる方法がある。また、次の工程 d において押出成形物を解碎し球形化を行う場合には、冷却工程を解碎／球形化機で同時に行うこともできる。その例としては、マルメライザー（不二パウダル（株）製）、スパイラーフロー（フロイント産業（株）製）、粒王（三井鉱山（株）製）、ハイスピードミキサー（深江工業（株）製）等が挙げられる。

(4) 工程 d について

工程 d は、工程 b 又は工程 c において得られる押出成形物を球形化する工程である。酵素造粒物そのものを製品として用いてもよいが、押出成形した酵素含有造粒物を解碎し、球形化、分級等の操作を行うことにより製品形態を調製することは、分級対策、発塵対策、外観向上といった利点があり、製品の付加価値を上げることができる。また、本押出造粒物の安定性向上のためにコーティングを施す場合には、コア粒子となる本押出造粒物の球形度は重要である。この目的で球形化操作を行う場合には、球形度を上げてやることが望ましい。つまりコア粒子の球形度が上がることで、次工程での粉末コーティングの効率を上げ、配合製品中の高安定性を付与する。なお、球形化操作により得られた顆粒の平均球形度は、好ましくは100～200%、より好ましくは100～170%である。さらに、球形化された押出成形物個々の球形度の分布が、100～220%の範囲

に全個数中 70 %以上、好ましくは 80 %以上、さらに好ましくは 90 %以上あることがよい。平均球形度が 200 %を超えると、攪拌転動造粒により粉末コートを行った際にコート厚が不均一となりやすく好ましくない。ここで球形度は次式で表される。

$$\text{球形度} = (\text{投影図の最長幅を直径とした円の面積} / \text{投影面積}) \times 100\%$$

平均球形度は $N = 1000$ で求めた値。

なお、球形度測定の対象は押出成形物であり、球形化処理の際に発生するかけら（微粉）は測定対象から除かれる。

解碎、球形化には一般に公知な方法を用いることができる。たとえば、解碎には、フィッツミル (Fitzpatrick 社 (米国)、コミュニケーター (不二パウダル (株))、スピードミル (不二パウダル (株)) などが挙げられる。尚、解碎機に供給する温度は常温付近まで冷却されていることが好ましく、このことで解碎機への付着が抑制される。球形化には、マルメライザー (不二パウダル (株)) スパイラーフロー (フロイント産業 (株) 製)、粒王 (三井鉱山 (株) 製) などが挙げられる。特に粒王は装置の構造上、押出成形物が 3 次元的な転動運動をすることにより、押出成形物の形状を球形に近づける。したがって、酵素の押出成形物に限定されず、熱可塑性バインダーを含む成形物の球形化に高い効果がある。尚、これらの装置で解碎操作を兼ねてもよい。

また、後述する攪拌転動造粒装置では、攪拌転動操作の予備操作として解碎／球形化処理も同一機種内で行うことができる。

(5) 工程 e について

工程 e は、工程 b、工程 c、又は工程 d において得られる、押出成形物又は球形化された押出成形物を被覆する工程である。被覆工程を行った場合、製品に配合した際の保存安定性が向上し、漂白剤等の不安定化成分を配合した製品中でも十分な酵素活性が保持されるので好ましい。この被覆工程では造粒剤と水溶性バ

インダーを用い、好ましくは攪拌転動造粒することにより行うことができる。

a) 造粒剤

酵素活性を低下させない成分であれば任意の物が用いられる。例えば、親水性粉末、水不溶性又は水難溶性粉末が挙げられる。親水性粉末としては、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、芒硝、砂糖等が挙げられ、水不溶性又は水難溶性粉末としては、タルク、酸化チタン、炭酸カルシウム、ゼオライト、炭酸マグネシウム、活性白土、カオリン等が挙げられる。

これらの粉末は、組成の圧迫、溶解性の低下を極力避けた状態で一定の被覆層の厚みを保つため、被覆層の組成の 50% 以上、好ましくは 70% 以上を占めるのが好ましい。なかでも、水不溶性又は水難溶解性粉末であるタルク、酸化チタン等は、造粒物表面に緻密な構造を作り、酵素の失活の原因となる水分の侵入を防ぐため、有効である。

b) 水溶性バインダー

コーティングに用いるバインダーとしては、皮膜形成性高分子（ヒドロキシメチルセルロース等）も用いることができるが、これらを用いてコーティングする場合には、水等の溶媒に 30 重量 % 程度以下の濃度で溶解し、これを流動層等で噴霧被覆乾燥する必要があり、設備費、エネルギーコストの点で不利である。そこでコーティング操作も、融点もしくは軟化点 35 ~ 80 °C の熱可塑性水溶性バインダーをバインダーとして用い攪拌転動造粒操作によりコーティングする方が好ましい。

また、コーティングに用いる熱可塑性水溶性バインダーは、工程 a、b で用いたコア粒子となる酵素造粒物の調製時のバインダーよりも 0 ~ 10 °C 融点もしくは軟化点の低い熱可塑性水溶性バインダーがより好ましい。これは転動造粒操作において、コア粒子が軟化を始めないためである。

c) 搅拌転動造粒装置

搅拌転動造粒機の具体例としては、ヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））、ハイスピードミキサー（深江工業（株））、バーチカルグラニュレーター（富士産業（株））、粒王（三井鉱山（株））、レディゲミキサー（レディゲ社）、アクアコーラー（フロイント産業（株））等が挙げられる。なお、工程dの球形化工程と工程eを同一の搅拌転動造粒機中で行うことも出来る。この場合、工程別に独立機器を備える場合に比べ、設備投資費が低くなり、製造コストの面で好ましい。

この被覆工程により形成される被覆層の厚みは、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $120\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるのがさらに好ましい。被覆層の厚みが $200\text{ }\mu\text{m}$ を超えると溶解性が低下し、十分な酵素活性が発現しにくい。また、被覆厚みが大きくなると粒度分布のシャープなものは得られにくい。本発明においては、粒径分布の狭い酵素造粒物（押出成形物）が工程bで得られるので、被覆層の厚みが均一になるという特徴がある。また、被覆層の組成中のバインダーは、融点若しくは軟化点が $35\sim80^\circ\text{C}$ の熱可塑性水溶性バインダー5~30重量%含むのが好ましい。

(6) 工程fについて

工程fは、工程eにおいて得られる被覆物を冷却する工程である。冷却により、被覆物の粘着性が下がり、粒子強度が上がるため、製品同士の合一、輸送中の変形を防ぐことができる。この工程で使用できる装置としては振動コンベア、流動層等が挙げられるが、被覆工程に搅拌転動造粒機を用いた場合にはジャケット温度の切替えによっても行うことができる。

冷却条件としては、熱可塑性水溶性バインダーの融点以下に冷却することが好ましく、さらには酵素が失活しない温度以下まで冷却することが好ましく、例えば、 50°C 以下が好ましく、さらに 30°C 以下が好ましい。

(7) 工程 g について

工程 g は、工程 b、工程 c、工程 d、工程 e、又は工程 f において得られる成形物を分級する工程である。分級により各工程で発生する微粉、粗粉をカットすることで粒径がさらに均一となり、製品中の分級、使用時の発塵といった問題がおさえられる。この工程で用いる装置としては、寿円形振動篩い（（株）徳寿工作所製）等が挙げられる。

以上の各工程により、酵素活性の低下が抑えられた酵素造粒物を製造することができる。本発明の方法により得られる酵素造粒物は、微粉原料から攪拌転動造粒した場合と比較して特に粒度分布が狭いため、洗剤中等に配合した場合でも分級されにくい。また、機内付着に対して特に配慮した組成とする必要がない点から組成の自由度を上げることができる。

本発明の製造方法により得られる酵素造粒物は、多くの洗浄剤に添加剤として使用することができる。したがって本発明の洗浄剤組成物は、酵素造粒物と一般に洗浄剤に使用されるその他成分とが混合してなるものをいう。かかる本発明の洗浄剤組成物は、例えば漂白洗浄剤、自動食器洗機用洗剤、衣料用洗剤等に用いられる。

酵素造粒物以外に混合されるその他の成分として、後述するような界面活性剤、無定形のアルカリ金属珪酸塩、結晶性アルカリ金属珪酸塩、結晶性アルカリ金属珪酸塩以外の金属イオン封鎖剤、アルカリ剤、非解離高分子、高分子ビルダー有機酸の塩等のビルダー、色あせ防止剤、再汚染防止剤、ケーキング防止剤、酸化防止剤、消泡剤、漂白剤、漂白活性化剤、蛍光染料、青味付剤、香料等を含有していてもよい。

本発明の洗浄剤組成物は酵素造粒物と以上の各成分を含有してなるが、酵素造粒物以外の成分は1つの粒子として造粒してもよく、また後で述べる漂白剤、漂白活性化剤、消泡剤粒子、一部ないし全部のアルカリ剤もしくはイオン交換剤、

その他は、従来知られている限りにおいて第3ないしそれ以上の粒子としてドライブレンドしてもよい。なお、ベースである洗浄粒子は公知の方法で製造することができる。漂白洗浄剤については、PC（過炭酸塩）、PB（過ホウ酸塩）などの過酸化水素発生源に界面活性剤や重金属捕捉剤のような安定剤を加えた造粒物ないし、共晶化物の他に、必要により漂白活性化剤、結晶性ケイ酸塩や炭酸ナトリウムなどのアルカリ剤をドライブレンドしたものである。なお、PCを使用する場合は公知の安定化方法を使用することができる。

上記の製法で得られるベースとなる洗剤粒子の、JIS-K 0069(1192)による平均粒径は200～1000μmのものが好ましく、より好ましくは300～800μmである。また、JIS-K 3362の嵩密度は600g/L以上が好ましく、より好ましくは700～1200g/Lである。

以下、洗浄剤組成物の各成分を詳細に説明する。

界面活性剤について

洗浄剤に用いられる界面活性剤としては特に限定されることなく使用できる。具体的には以下に例示される非イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群より選択される一種以上である。

非イオン界面活性剤としては、以下のものが例示される。

即ち、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリコール脂肪酸アルキルエステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、高級脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグルコシド、アルキルグルコースアミド、アルキルアミンオキサイド等が挙げられる。

このうち、特に非イオン界面活性剤として、ポリオキシエチレンアルキルエーテルを用いることが洗浄性能の点等で好ましく、平均炭素数10～18のアルコールにエチレンオキサイドを平均5～15モル付加したものがより好ましく、平均炭素数12～14のアルコールにエチレンオキサイドを平均6～10モル付加したものが更に好ましい。

陰イオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸塩またはエステル塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、等が例示され、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩等である。

陽イオン界面活性剤としては、アルキルトリメチルアミン塩等の第4アンモニウム塩等が例示される。両性界面活性剤としては、カルボキシ型またはスルホベタイン型等の両性界面活性剤が例示される。

界面活性剤の含有量は、洗浄剤組成物中0.5～60重量%が好ましい。より好ましくは、衣料用洗剤の時は10～50重量%、漂白洗浄剤及び自動食器洗浄機用洗剤の場合は、1～10重量%配合される。

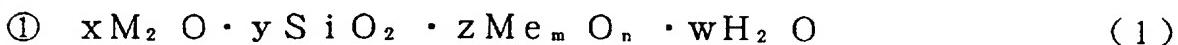
結晶性アルカリ金属珪酸塩について

本発明の洗浄剤組成物に用いられる結晶性アルカリ金属珪酸塩は、アルカリ能のみならず、イオン交換能を有するものであり、洗浄剤組成物の標準使用量を更に少なくすることができる。

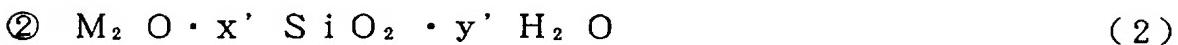
また、結晶性アルカリ金属珪酸塩は、平均粒径が1～60 μm であることが好ましく、平均粒径が1～30 μm であることがより好ましい。平均粒径がこの範囲を超えるとイオン交換の発現速度が遅くなる傾向があり、洗浄性の低下の原因となる。

洗浄剤組成物に用いられる結晶性アルカリ金属珪酸塩としては、アルカリ金属珪酸塩の $\text{SiO}_2 / \text{M}_2\text{O}$ (式中、Mはアルカリ金属) = 0.9 ~ 2.6 であるものが好ましく、より好ましくは 1.5 ~ 2.2 である。0.9 未満では耐水性が不充分となりケーキング劣化が起こり易く、2.6 を超えるとアルカリ能、イオン交換能とも低下し、洗浄性能劣化が起こり易い。

洗浄剤組成物に用いられる結晶性アルカリ金属珪酸塩のうち、好ましくは次の組成を有するものが例示される。



(式中、Mは周期律表の Ia 族元素、Me は IIa、IIb、IIIa、IVa もしくは VIII 族元素から選ばれる 1 種または 2 種以上の組合せを示し、 $y/x = 0.9 ~ 2.6$ 、 $z/x = 0.01 ~ 1.0$ 、 $n/m = 0.5 ~ 2.0$ 、 $w = 0 ~ 20$ である。)



(式中、Mはアルカリ金属を表し、 $x' = 1.5 ~ 2.6$ 、 $y' = 0 ~ 20$ である。)

まず、上記①の組成の結晶性アルカリ金属珪酸塩について説明する。

一般式 (1)において、Mは周期律表の Ia 族元素から選ばれ、Ia 族元素としては Na、K 等が挙げられる。これらは単独であるいは例えば Na_2O と K_2O とが混合して M_2O 成分を構成していてもよい。

Me は周期律表の IIa、IIb、IIIa、IVa または VIII 族元素から選ばれ、例えば Mg、Ca、Zn、Y、Ti、Zr、Fe 等が挙げられる。これらは特に限定されるものではないが、資源及び安全上の点から好ましくは Mg、Ca である。また、これらは単独であるいは 2 種以上混合していてもよく、例えば MgO 、 CaO などが混合して Me_mO_n 成分を構成していてもよい。

また、本発明における結晶性アルカリ金属珪酸塩においては、水和物であってもよく、この場合の水和量は $w = 0 ~ 20$ の範囲である。

また、一般式において y/x が 0.9 ~ 2.6 であり、好ましくは 1.5 ~ 2.2 である。 y/x が 0.9 未満では耐水溶性が不十分であり、ケーキング性、溶解性等の洗浄剤組成物の粉末物性に著しく悪影響を及ぼす。 y/x が 2.6 を越えると、アルカリ能が低くなりアルカリ剤として不十分となり、かつイオン交換能も低くなり、イオン交換体としても不十分である。 z/x は 0.01 ~ 1.0 であり、好ましくは 0.02 ~ 0.9 である。 z/x が 0.01 未満では耐水溶性が不十分であり、1.0 を越えるとイオン交換能が低くなり、イオン交換体として不十分である。 x , y , z は前記の y/x および z/x に示されるような関係であれば、特に限定されるものではない。なお、前記のように xM_2O が例えば $x'Na_2O \cdot x''K_2O$ となる場合は、 x は $x' + x''$ となる。このような関係は、 $zM_{\text{e}_m}O_n$ 成分が 2 種以上のものからなる場合における z においても同様である。また、 $n/m = 0.5 ~ 2.0$ は、当該元素に配位する酸素イオン数を示し、実質的には 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 の値から選ばれる。

洗浄剤組成物における結晶性アルカリ金属珪酸塩は、前記の一般式に示されるように M_2O 、 SiO_2 、 $M_{\text{e}_m}O_n$ の三成分よりなっている。したがって、洗浄剤組成物における結晶性アルカリ金属珪酸塩を製造するには、その原料として各成分が必要になるが、本発明においては特に限定されることなく公知の化合物が適宜用いられる。例えば、 M_2O 成分、 $M_{\text{e}_m}O_n$ 成分としては、各々の当該元素の単独あるいは複合の酸化物、水酸化物、塩類、当該元素含有鉱物が用いられる。具体的には例えば、 M_2O 成分の原料としては、 $NaOH$ 、 KOH 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2SO_4 等が、 $M_{\text{e}_m}O_n$ 成分の原料としては、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 MgO 、 ZrO_2 、ドロマイト等が挙げられる。 SiO_2 成分としてはケイ石、カオリン、タルク、溶融シリカ、珪酸ソーダ等が用いられる。

洗浄剤組成物における結晶性アルカリ金属珪酸塩の調製方法は、目的とする結晶性アルカリ金属珪酸塩の x , y , z の値となるように所定の量比で上記の原料

成分を混合し、通常300～1500°C、好ましくは500～1000°C、さらに好ましくは600～900°Cの範囲で焼成して結晶化させる方法が例示される。この場合、加熱温度が300°C未満では結晶化が不十分で耐水溶性に劣り、1500°Cを越えると粗大粒子化しイオン交換能が低下する。加熱時間は通常0.1～24時間である。このような焼成は通常、電気炉、ガス炉等の加熱炉で行う事ができる。

次に、前記②の組成の結晶性アルカリ金属珪酸塩について説明する。

この結晶性アルカリ金属珪酸塩は、一般式(2)



(式中、Mはアルカリ金属を表し、 $x' = 1.5 \sim 2.6$ 、 $y' = 0 \sim 20$ である。)

で表されるものであるが、一般式(2)中の x' 、 y' が $1.7 \leq x' \leq 2.2$ 、 $y' = 0$ のものが好ましく、陽イオン交換能が少なくとも $100 CaCO_3 mg/g$ 以上、好ましくは $200 \sim 400 CaCO_3 mg/g$ のものが使用でき、洗浄剤におけるイオン捕捉能を有する物質の一つである。

かかる結晶性アルカリ金属珪酸塩は、特開昭60-227895号公報にその製法が記載されており、一般的には無定形のガラス状珪酸ソーダを $200 \sim 1000°C$ で焼成して結晶性とすることによって得られる。合成方法の詳細は例えばPhys. Chem. Glasses. 7, 127-138(1966)、Z. Kristallogr., 129, 396-404(1969)等に記載されている。また、この結晶性アルカリ金属珪酸塩は例えばヘキスト社より商品名「Na-SKS-6」($\delta-Na_2Si_2O_5$)として、粉末状、顆粒状のものが入手できる。

なお、これら結晶性ケイ酸塩は、衣料用洗剤の場合はベースとなる洗剤粒子中に配合してもよく、また別粒子としてドライブレンドしてもよい。

結晶性アルカリ金属珪酸塩以外の金属イオン封鎖剤について

洗浄剤組成物におけるアルカリ金属珪酸塩以外の金属イオン封鎖剤は、Caイオン捕捉能が200CaCO₃ mg/g以上のものが好適である。

特に、カルボキシレート重合体を10重量%以上含有するものが好ましく、このような重合体の具体例としては、一般式(3)で表される繰り返し単位を有する重合体あるいは共重合体が挙げられる。



(式中、X₁はメチル、HまたはCOOX₃を、X₂はメチル、HまたはOHを、X₃はH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、NH₄またはエタノールアミンを示す。)

一般式(3)において、アルカリ金属としては、Na, K, Li等が挙げられ、アルカリ土類金属としては、Ca, Mg等が挙げられる。

洗浄剤組成物に用いられる重合体あるいは共重合体は、例えばアクリル酸、(無水)マレイン酸、メタクリル酸、α-ヒドロキシアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、およびその塩等の重合反応、または各モノマーの共重合反応、あるいは他の重合性モノマーとの共重合反応によって合成されるものである。このとき共重合に用いられる他の共重合モノマーの例としては、例えばアコニット酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、ビニルホスホン酸、スルホン化マレイン酸、ジイソブチレン、スチレン、メチルビニルエーテル、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ペンテン、ブタジエン、イソプレン、酢酸ビニル(及び共重合後に加水分解した場合はビニルアルコール)、アクリル酸エステル等が挙げら

れるが、特に限定されるものではない。なお、重合反応は特に限定されることなく、通常公知の方法を用いることができる。

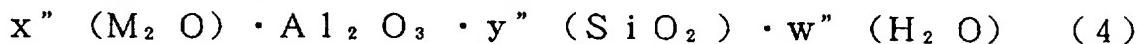
また、特開昭54-52196号公報記載のポリグリオキシル酸等のポリアセタールカルボン酸重合体を用いることもできる。

洗浄剤組成物において上記の重合体、共重合体としては、重量平均分子量が800～100万のものが用いられ、好ましくは、5000～20万のものが用いられる。

また、共重合させる場合の一般式(3)の繰り返し単位と他の共重合モノマーとの共重合率も特に限定されないが、好ましくは一般式(3)の繰り返し単位／他の共重合モノマー=1／100～90／10の範囲の共重合比率である。

上記の重合体あるいは共重合体は、洗浄剤組成物中に好ましくは1～50重量%、より好ましくは2～30重量%、更に好ましくは5～15重量%配合される。

また、下記式(4)で示されるイオン交換容量が200CaCO₃ mg/g以上のアルミノ珪酸塩を用いることもできる。



(式中、Mはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、x'', y'', w''は各成分のモル数を表し、一般的には0.7 ≤ x'' ≤ 1.5、0.8 ≤ y'' ≤ 6、w''は0～20である。)

上記のアルミノ珪酸塩としては、結晶性のものと非晶質のものが例示されるが、結晶性のものとしては、特に次の一般式で示されるものが好ましい。



(式中、yは1.8～3.0、wは1～6の数を表す。)

結晶性アルミノ珪酸塩(ゼオライト)としては、A型、X型、P型ゼオライトに代表される平均一次粒径0.1～10 μmの合成ゼオライトが好適に使用される。ゼオライトは粉末及び／又はゼオライトスラリー又はスラリーを乾燥して得

られるゼオライト凝集乾燥粒子として用いてもよい。

上記の結晶性アルミニノ珪酸塩は、常法により製造することができる。例えば、特開昭50-12381号公報及び特開昭51-12805号公報に記載の方法を用いることができる。

一方、上記の結晶性アルミニノ珪酸塩と同様の一般式で示される、非晶質アルミニノ珪酸塩は、常法により製造することができる。例えば、 SiO_2 と $M_2\text{O}$ (M はアルカリ金属を意味する) のモル比が $\text{SiO}_2/M_2\text{O} = 1.0 \sim 4.0$ であり、 H_2O と $M_2\text{O}$ のモル比が $\text{H}_2\text{O}/M_2\text{O} = 12 \sim 200$ である珪酸アルカリ金属塩水溶液を用いて、これに $M_2\text{O}$ と Al_2O_3 のモル比が $M_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.0 \sim 2.0$ であり、 H_2O と $M_2\text{O}$ のモル比が $\text{H}_2\text{O}/M_2\text{O} = 6.0 \sim 500$ である低アルカリアルミン酸アルカリ金属塩水溶液を通常 $15 \sim 60^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30 \sim 50^\circ\text{C}$ の温度のもとで強攪拌下に添加する。

次いで生成した白色沈澱物スラリーを通常 $70 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $90 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度で、通常 10 分以上 10 時間以下、好ましくは 5 時間以下加熱処理し、その後濾過、洗浄、乾燥する事により有利に得る事ができる。このとき添加方法は、低アルカリアルミン酸アルカリ金属塩水溶液に珪酸アルカリ金属塩水溶液を添加する方法であってもよい。

この方法によりイオン交換能 $100\text{CaCO}_3\text{ mg/g}$ 以上、吸油能 $80\text{ ml}/100\text{ g}$ 以上の非晶質アルミニノ珪酸塩吸油担体を容易に得る事ができる（特開昭62-191417号公報、特開昭62-191419号公報参照）。

その他の金属イオン封鎖剤としては、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、及びそれらの塩、2-ホスホノブタン-1、2-ジカルボン酸等のホスホノカルボン酸の塩、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸の塩、ニトリロ三酢酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩等のアミノポリ酢酸塩などが挙げられる。

その他の成分

洗浄剤組成物におけるその他の成分としては、アルカリ剤として、結晶性および非晶性アルカリ金属珪酸塩に加え、炭酸塩、亜硫酸塩などのアルカリ金属塩及びアルカノールアミン等の有機アミン類などの種々のものが挙げられる。

また、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の非解離高分子、ジグリコール酸、オキシカルボン酸塩等の有機酸の塩等のビルダー、カルボキシメチルセルロースといった一般的に洗剤に配合することが知られている色あせ防止剤、再汚染防止剤などが挙げられる。

非解離高分子、有機酸の塩等のビルダー、色あせ防止剤、再汚染防止剤、ケーリング防止剤、酸化防止剤、漂白剤、漂白活性化剤、蛍光染料、青味付剤、香料等を含むことができるが、などが挙げられる。漂白剤としては、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウムが好適であり、漂白洗浄剤とする場合は、1～95%、特に20～95%配合される。

その他に洗剤組成物には、以下の様な成分も含有する事ができる。即ち、炭素数1～4程度の低級アルキルベンゼンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、タルク、カルシウムシリケート等のケーリング防止剤、第3ブチルヒドロキシトルエン、ジスチレン化クレゾール等の酸化防止剤、過炭酸ナトリウムなどの漂白剤又はテトラアセチルエチレンジアミン等の漂白活性化剤、蛍光染料、青味付剤、香料等を含むことができるが、これらについては特に限定されず、目的に応じた配合がなされてよい。

以下、本発明を実施例及び比較例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例等に何ら限定されない。

実施例1～9及び比較例1、2

混合、押出成形により押出成形物を得た。以下に詳細を記す。

a) 前混合工程

押出成形の前処理として、酵素含有造粒成分の混合及び所定温度（バインダーの融点）への昇温を行った。具体的には、ホソカワミクロン（株）製ナウターミキサーに酵素含有造粒成分 30 kg を仕込み、ジャケット温度 70 °C で粉体温度 60 °C まで混合／昇温した。

表 1 及び表 2 に組成を示す。

なお、実施例 1～5 及び比較例 1 において、CFD原末／PEG／粉碎無水芒硝 = 20／X／バランス（重量%）、実施例 6 において、CFD原末／PEG／粉碎無水芒硝 = 10／X／バランス（重量%）、実施例 7 において、CFD原末／ノニオン／粉碎無水芒硝 = 20／X／バランス（重量%）、実施例 8、9 及び比較例 2 において、KAP原末／PEG／粉碎無水芒硝 = 50／X／バランス（重量%）である。

酵素原末としては、CFD：WO 94/26881 号に記載の方法により得られたセルラーゼ含有原末、及び KAP：バチルス KSM-K16（国際寄託番号 BP 3376）の高力価株により得られたプロテアーゼ含有原末を用いた。

熱可塑性水溶性バインダーとしては、PEG：花王製ポリエチレングリコール：PEG 6000（融点約 58 °C）、及びノニオン：花王製ポリオキシエチレンステアリルエーテル：エマルゲン 3200（融点約 45 °C）を用いた。

また、酵素含有造粒成分中の水分量は、105 °C 霧囲気中に 60 分間維持して放出された水分量を測定して求めた。

b) 押出成形工程

混合物を押出造粒機（不二パウダル（株）製：ペレッターダブル EXD-60 型）に供給し、所定口径のスクリーンを通して押出圧密化した。得られた押出物を振動冷却機（不二パウダル（株）製：バイブロ／フロードライヤー VDF/6000 型）で冷却した。

得られた押出成形物の成形状態の評価は、押出直後品と振動冷却品の目視観察により行い、押出成形物が円柱のヌードル形状であり、お互いに合一していないものを良好、押出成形物が互いに合一し、振動冷却後も合一したままのものを塊状、押出直後品は合一しているが、振動冷却でヌードルに戻るものをベタツキアリ、押出成形物が円柱状でないものを成形不良、押出成形物が粉々で成形されていないものを成形不可とした。

また、実負荷／能力とは単位重量の押出成形物を得るために要した動力を示し、混合物の潤滑性を示す指標である。使用する押出機、混合物の比熱等により異なるが、今回の実施例では 0.035 (A / (kg / hr)) 以下が好ましい。

スクリーン温度とは成形物のスクリーン通過時の温度であり、酵素の失活を抑える観点から 95°C 以下であることが好ましく、さらに 80°C 以下が好ましい。

保存前残存活性は、次のようにして算出した。

$$\text{保存前残存活性 (\%)} = [C_1 / (C_p \times Y)] \times 100$$

ここで、 C_1 : 押出成形物の酵素活性

C_p : 酵素原末の活性

Y : 押出成形物を 1 とした場合の、押出成形物中の酵素原末の重量である。

また、得られた成形物の 90 % 溶解時間についても調べた。具体的な測定方法は後述の方法を用いた。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
酵素種 バイオ-種	CFD	CFD	CFD	CFD	CFD	CFD
バイオ-配合量 (X) スクリーン口径 (mm φ)	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG	PEG
成形状態	成形不良	良好	良好	塊状	良好	良好
実負荷／能力 (A/(kg/hr))	0.0398	0.0346	0.0144	0.0082	0.0092	0.0180
スクリーン温度 (°C)	70.1	63.7	62.0	61.5	62.2	62.5
90%溶解時間 (分)	1.0	1.3	1.5	—	1.7	1.3
保存前残存活性 (%)	95	99	99	100	100	99
酵素含有造粒成分中の水分量 (重量%)	1.2	1.5	2.0	2.3	2.1	1.7

表 2

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比施例 1	比較例 2
酵素種	CFD	KAP	KAP	CFD	KAP
バイオダ-配合量 (X) (重量%)	ノニオン PEG	PEG	PEG	PEG	PEG
スクリーン口径 (mm φ)	2.0	2.5	3.5	5	4.5
成形状態	1	0.8	0.8	0.8	0.8
実負荷／能力 (A/(kg/hr))	良好	良好	ペタキアリ	成形不可	塊状
スクリーン温度 (°C)	0.0210	0.0199	0.0110	—	0.0090
90%溶解時間 (分)	64.1	63.2	62.0	—	61.8
保存前残存活性 (%)	1.3	2.0	2.5	—	—
酵素含有造粒成分中の水分量 (重量%)	2.0	2.0	2.4	1.3	2.8

実施例 10～17

上記実施例で得られた押出成形物を解碎処理、球形化処理、被覆処理に付し、酵素造粒物を得た。

c) 解碎／球形化工程

・スピードミル使用時

2 kg の押出成形物を室温程度にまで冷却された状態で、解碎機（不二パウダル（株）製：スピードミルFL-200型）により解碎した。

・マルメライザー使用時

2 kg の押出成形物を室温程度にまで冷却された状態で、球形化機（不二パウダル（株）製：マルメライザーQ-400型）にて、500 rpmの条件で10分間処理し、球形化処理を行った。

・粒王使用時

24 kg の押出成形物を攪拌転動造粒機（三井鉱山（株）製／粒王 TM50B）に投入し、上羽根攪拌羽根回転数1500 rpm、下羽根攪拌羽根回転数60 rpmにて10分間解碎処理を行った。続いて、ジャケットに60°Cの温水を流し、上羽根攪拌羽根回転数1000 rpm、下羽根攪拌羽根回転数30 rpmにて10分間球形化処理を行った。

・ハイスピードミキサー使用時

5 kg の押出成形物を攪拌転動造粒機（深江工業（株）製／ハイスピードミキサー、FS-10型）に投入し、主軸回転数240 rpm、解碎羽根回転数2700 rpmにて20分間解碎処理を行った。

ただし、粒王、ハイスピードミキサーでは解碎工程で一部球形化も進行した。

d) 被覆工程

・粒王使用時

球形化物12 kg と被覆原料12 kg を、ジャケットに60°Cの温水を流した

攪拌転動造粒機（三井鉱山（株）製／粒王 TM 50 B）に投入し、上羽根攪拌羽根回転数 1 0 0 0 r p m、下羽根攪拌羽根回転数 3 0 r p mにて 2 0 分間攪拌造粒し、球形化物の被覆を行った。

・ハイスピードミキサー使用時

解碎化物 5 k g と被覆原料 1. 6 7 k g を、ジャケットに 6 0 °C の温水を流した攪拌転動造粒機（深江工業（株）製／ハイスピードミキサー、F S - 1 0 型）に投入し、主軸回転数 2 4 0 r p m、解碎羽根回転数 2 7 0 0 r p mにて 1 0 0 分間攪拌造粒し、解碎化物の被覆を行った。さらに被覆原料 3. 3 3 k g を追加し、同条件で 1 0 分間攪拌造粒して被覆をさらに行った。

なお、被覆原料は、いずれもタルク／酸化チタン／P E G／シアニンブルー= 7 8 / 1 2 / 1 0 / 0. 2 (重量部) からなる混合物である。

比較例 3、4（無核攪拌造粒）

押出成形物を押出核として用いない乾式造粒法として、無核攪拌転動造粒法により酵素造粒物を製造した。

即ち、実施例と同じハイスピードミキサーを用い、無核転動造粒原料 (C F D 原末／P E G／粉碎無水芒硝／酸化チタン = 1 8 / 1 3 / 6 5 / 4 (重量%)) 5 k g を仕込み、主軸回転数 2 5 0 r p m、解碎羽根回転数 3 0 0 0 r p m、3 0 °C のジャケットにて 2 分間攪拌、その後ジャケットに 7 0 °C の温水を流し、更に 3 2 分間攪拌転動造粒を行った（比較例 3）。

得られた攪拌転動粒子 4. 2 k g に実施例と同じコーティング原料 1. 4 k g を添加し、主軸回転数 2 4 0 r p m、解碎羽根回転数 2 7 0 0 r p m、ジャケット 6 0 °C にて 1 0 0 分間攪拌造粒し、被覆原料 2. 8 k g を追加し同条件で更に 1 0 分間攪拌造粒して粒子の被覆を行った（比較例 4）。

実施例 1 0 ~ 1 7、比較例 3、4において得られた酵素造粒物等の評価を行った。1 4 1 0 μm オンとは、得られた酵素造粒物を 1 4 1 0 μm のフルイ目の開きの篩にかけたときに該篩上に残る造粒物の量を、全酵素造粒物中の重量%で

示した値である。

$350\text{ }\mu\text{m}$ パスとは、得られた酵素造粒物を $350\text{ }\mu\text{m}$ のフルイ目の開きの篩にかけたときに該篩を通過する造粒物の量を、全酵素造粒物中の重量%で示した値である。

また、 $1410\text{ }\mu\text{m}$ のフルイ目の開きの篩を通過し、 $350\text{ }\mu\text{m}$ のフルイ目の開きの篩上に残った酵素造粒物（即ち、粒径が $350\sim1410\text{ }\mu\text{m}$ のもの）の量を、全酵素造粒物中の重量%で示した値を、表中の「製品」の項目に示す。

また、酵素造粒物の平均粒径は、日本工業規格 J I S - K 0 0 6 9 (1192) 記載の乾式篩分け法による粒度分布を基に 50% 粒径の値を用いた。

球形度は、画像解析装置を用いて、被覆処理前の押出成形物（実施例 10～13、16）、攪拌転動粒子（比較例 3）、被覆処理後の粒子（実施例 14、15、17、比較例 4）を投影図化し、その最長幅（L）と面積（A）から以下の式を用いて算出される値である。

$$\text{球形度} = (L^2 / A) \times (\pi / 4) \times 100 (\%)$$

溶解性（90% 溶解時間）

1 L ビーカーに 10°C の水 1 リットルを入れ、長さ 3 cm のスターラーピースで攪拌を行っているところに、粒径が $350\sim1410\text{ }\mu\text{m}$ の酵素造粒物 5 g を入れ、液の電気伝導度が平衡値の 90% に達するのに要した時間を 90% 溶解時間とした。

また、被覆層の厚さは造粒物断面を光学顕微鏡にて拡大して厚みを測定し、N = 500 での平均値を用いた。

保存安定性（保存後残存活性）

漂白剤を含有しない洗浄剤及び漂白剤を含有する洗浄剤中における、酵素造粒物の保存安定性について調べた。

高嵩密度洗浄剤A（漂白剤なし）及び高嵩密度洗浄剤B（漂白剤有り）それぞれ5 gに対して、酵素造粒物5 0 m gを加え、混合して洗浄剤組成物を調製した。得られた洗浄剤組成物を3 0 °C、8 0 % R Hで4週間保存した。その後、洗浄剤組成物中から酵素造粒物を拾いだし、活性を測定した（C₂）。そして、保存後残存活性は次のようにして算出した。

$$\text{保存後残存活性 (\%)} = [C_2 / (C_p \times Y)] \times 100$$

ここで、C₂：酵素造粒物の酵素活性

C_p：酵素原末の活性

Y：押出成形物を1とした場合の、押出成形物中の酵素原末の重量

である。

また、酵素造粒物は、3 5 0～1 4 1 0 μmの篩い分け品を用いた。

表 3

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
押出成形物	実施例3	実施例5	実施例3	実施例3	実施例3	実施例5
解碎	スピーディル	スピーディル	—	粒王	粒王	粒王
球形化	—	—	マルメライザ-	粒王	粒王	粒王
被覆	—	—	—	—	粒王	粒王
機内付着	無し	無し	無し	無し	ほとんど無し	ほとんど無し
1 4 1 0 μm オン (重量%)	0. 1	0. 1	0. 1	1. 4	1. 8	2 0 . 7
製品 (重量%)	8 9 . 4	8 8 . 7	9 1 . 8	9 4 . 8	9 8 . 1	7 8 . 1
3 5 0 μm パス (重量%)	1 0 . 5	1 1 . 2	8 . 1	3 . 8	0 . 1	1 . 2
平均粒径 (μm)	6 8 0	1 0 2 0	7 0 5	7 4 4	8 6 9	1 1 8 7
平均球形度 (%)	1 7 0	1 7 5	1 4 0	1 4 5	1 4 3	1 3 9
9 0 % 溶解時間 (分)	1 . 5	1 . 7	1 . 6	1 . 7	4 . 0	4 . 1
保存前残存活性 (%)	9 9	1 0 0	9 9	9 9	9 9	1 0 0
保存後残存活性* ¹ (%)	8 4	8 6	8 2	8 4	9 3	9 6
保存後残存活性* ² (%)	1 7	2 0	1 6	1 6	7 0	8 0
被覆層の平均厚さ (μm)	—	—	—	—	7 0	1 4 3

* 1 : 漂白剤無し * 2 : 漂白剤有り

表 4

	実施例16	実施例17	比較例3	比較例4
押出成形物	実施例3	実施例3	—	—
解碎	ハイスピードミキサー	ハイスピードミキサー	—	ハイスピードミキサー
球形化	—	—	—	—
被覆	—	ハイスピードミキサー	—	ハイスピードミキサー
機内付着	無し	ほとんど無し	少し	少し
1410 μm オン(重量%)	1.1	0.5	1.6	15.2
製品 (重量%)	90.6	97.4	95.5	76.7
350 μm パス(重量%)	8.3	2.1	2.9	8.1
平均粒径 (μm)	631	833	711	1008
平均球形度 (%)	148	143	120	124
90%溶解時間 (分)	1.5	3.5	1.7	3.5
保存前残存活性 (%)	99	99	99	98
保存後残存活性 ^{*1} (%)	82	93	78	90
保存後残存活性 ^{*2} (%)	16	60	10	40
被覆層の平均厚さ (μm)	—	97	—	156

*1 : 漂白剤無し *2 : 漂白剤有り

上記の高嵩密度洗浄剤は、次のようにして調製した。

(1) 噴霧乾燥粒子の調製

表5に示す成分を水と混合して、固形分50重量%の洗浄剤スラリーを調製した。このスラリーを向流式噴霧乾燥装置で約65°Cで噴霧乾燥して噴霧乾燥粒子を得た。得られた噴霧乾燥粒子の揮発分(105°C、2時間の減量)は4重量%であった。

表5

成分	重量部	
	A洗浄剤スラリー	B洗浄剤スラリー
LAS-Na (C ₁₀ ~C ₁₃)	25.0	8.0
AS-Na (C ₁₂ ~C ₁₆)	3.0	5.0
非イオン界面活性剤	2.0	2.0
石鹼 (C ₁₄ ~C ₂₀)	3.0	1.0
ゼオライト (4A型)	10.0	11.0
1号珪酸ナトリウム	9.0	2.0
炭酸ナトリウム (デソス粒灰)	10.0	10.0
炭酸カリウム	2.0	2.0
硫酸ナトリウム	1.5	4.7
亜硫酸ナトリウム	0.5	0.5
ポリアクリル酸ナトリウム (分子量約8000)	1.0	1.0
AA/MAコポリマー	3.0	2.0
ポリエチレングリコール (分子量約13000)	1.5	1.5
チノパールCBS-X	0.1	0.1
ホワイテックスSA	0.1	0.2

上記の表中の成分について、以下に説明する。

L A S - N a (C₁₀~C₁₃) : 直鎖アルキル (C₁₀~C₁₃) ベンゼンスルホン酸ナトリウム

A S - N a (C₁₂~C₁₆) : アルキル (C₁₂~C₁₆) 硫酸ナトリウム

非イオン界面活性剤 : ポリオキシエチレンアルキルエーテル [アルキル鎖の炭素数 12~14 (平均 12.8) の第一級飽和アルコールにエチレンオキサイドを平均 8 モル付加させたもの]

A A / M A コポリマー : アクリル酸 / マレイン酸共重合体のナトリウム塩 (ソーカラン C P - 5)

チノパール C B S - X : 蛍光染料、ジスチリルビフェニル誘導体 (チバガイギー社製)

ホワイテックス S A : 蛍光染料、ビス-(トリアジニルアミノ)-スチルベン-ジスルホン酸誘導体 (住友化学(株)製)

(2) 高嵩密度洗浄剤A (漂白剤なし) の調製

上記表 5 中の A 洗浄剤スラリーで得られた噴霧乾燥粒子 7.8 重量部と結晶性アルミノ珪酸塩粉末 (4 A 型ゼオライト粉末、平均粒径 2.7 μm、東ソー(株)製) 3 重量部とを事前に混合し、ハイスピードミキサーに投入して、噴霧乾燥粒子を破碎し攪拌造粒を行った。その際に非イオン界面活性剤 (アルキル基炭素数 12 の第一級飽和アルコールにエチレンオキサイドを平均 6 モル付加したポリオキシエチレンアルキルエーテル、含水率 10 重量%) 4 重量部をスプレーして添加しながら処理を行った。造粒終了 30 秒前に噴霧乾燥粒子に混合したものと同じ粉末ゼオライトを 9 重量部加え、再度攪拌を行った。次に、この造粒物を 1.3 mm の目開きのふるいで篩分けをした。この篩分け最終品に対して結晶性珪酸塩 (SKS-6 (グラニュール)、ヘキストトクヤマ(株)製) 5 重量部を V ブレンダーで混合して最終粒状洗剤を得た。

(3) 高嵩密度洗浄剤B (漂白剤有り) の調製

非イオン界面活性剤（アルキル基炭素数1~2の第一級飽和アルコールにエチレンオキサイドを平均6モル付加したポリオキシエチレンアルキルエーテル、含水率10重量%）5重量部、結晶性アルミニウム珪酸塩粉末（4A型ゼオライト粉末、平均粒子径2.7μm、東ソー（株）製）16重量部、及びアクリル酸／マレイン酸共重合体のナトリウム塩1重量部を混合したものと、上記表中のB洗浄剤スラリーで得られた噴霧乾燥粒子51重量部とを事前に混合した上で、固形分50重量%のLAS-Naスラリー8重量部とともにバッチミキサーに投入して予備混合をし、さらに2軸混練機による混練を行った。この混練により得られたペーストを50~200bar、直径1~1.2mm、長さ1mmになるように紐状押出し機により押し造粒し、マルメライザーによる球形化処理を行った。その際、従前より使用の粉末ゼオライト3重量部を加え、表面被覆を行った。次に、流動層乾燥装置（送風温度75~80°C）により乾燥及び冷却を行った上で、1.3mmの目開きのふるいで篩分けした。この篩分け終了品に対して過炭酸ナトリウム（500μm）15重量部、及びTAED（テトラアセチルエチレンジアミン）4重量部をVブレンダーで混合し最終粒状洗浄剤を得た。

上記の実施例、比較例から以下のが分かった。

本発明の方法により押出成形された成形物は、保存前残存活性がいずれも高い値であることから、本発明の製造方法は非水系で行われるにもかかわらず、発熱による酵素の失活を抑えることのできる優れた方法であることが分かった（実施例1~9）。一方、熱可塑性バインダーの量が所定の範囲外のものは、成形品が得られない（比較例1）、押出物が合一し、ヌードル形状の成形物が得られない（比較例2）ものであった。

また、実施例10~17からは、被覆を施すことで酵素造粒物の保存安定性が向上し、特に押出成形物の球形化度が高いほど、保存安定性向上効果が大きいことが分かった。一方、低温溶解性の観点からは、被覆は施さない方が好ましい。したがって、酵素造粒物の配合環境、使用条件等により、酵素造粒物の被覆厚み

は調整してやる必要がある。さらに、被覆を施すことで、漂白剤の存在下でも高い保存安定性を示すことが分かる。一方、比較例3、4からは造粒物の粒度分布が広いため、表面積の拡大、被覆層厚みの不均一により、本発明による造粒物に比べ、保存安定性が劣ることがわかる。

本発明のように、押出成形物を押出核として用いた攪拌転動造粒物は、第1図に示すように粒度分布が非常にシャープであり、被覆厚みが均一となり保存安定性が高い、洗剤等に配合した場合に他の成分と分級を起こしにくいといったメリットがある。逆に無核攪拌転動造粒物は粒度によりコーティング厚みが異なるため、保存安定性が低いだけでなく、粒径毎の酵素活性値が異なるといった問題が生じた（粒径1410～1000μm品の活性／500～710μm品の活性＝約1.5倍）。本発明では粒度分布がシャープであるため、この影響が小さい。

また押出を用いた造粒は、押出成形時のスクリーン口径を調整することで容易に製品粒径を制御することができるため、配合先製品の粒度に適した大きさの造粒物を容易に得ることができた。また、核造粒である為、機内付着が少ないという利点も認められた。

産業上の利用可能性

本発明の酵素造粒物の製造方法は、酵素活性の低下が抑えられた酵素造粒物の製造方法を提供する。さらに本発明の方法により得られる酵素造粒物は粒度分布が狭いため、洗剤中等に配合した場合でも分級されにくい。さらに本発明の製造方法は、組成の自由度が高いものであり、しかも製造に用いる機械内への原料等の付着が少ない。

請求の範囲

1. 工程 a : 融点若しくは軟化点が 35 ~ 80 °C の熱可塑性水溶性バインダーを 10 ~ 40 重量% 含む、実質的に水を含まない酵素含有造粒成分を混合する工程、
工程 b : 工程 a で得られた混合物を、前記熱可塑性水溶性バインダーの融点若しくは軟化点以上の温度で押出成形する工程、
を含むことを特徴とする酵素造粒物の製造方法。
2. 熱可塑性水溶性バインダーが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、及びポリオキシエチレンフェノールエーテルからなる群より選択される 1 種以上の物質である請求項 1 記載の製造方法。
3. さらに、
工程 c : 工程 b において得られる押出成形物を冷却する工程、を設ける請求項 1 又は 2 記載の製造方法。
4. さらに、
工程 d : 工程 b 又は工程 c において得られる押出成形物を球形化する工程、を設ける請求項 1 ~ 3 いずれか記載の製造方法。
5. 球形化された押出成形物の平均球形度が 100 ~ 200 % である請求項 4 記載の製造方法。

6. さらに、

工程 e : 工程 b 、工程 c 、又は工程 d において得られる、押出成形物又は球形化された押出成形物を被覆する工程、を設ける請求項 1 ~ 5 いずれか記載の製造方法。

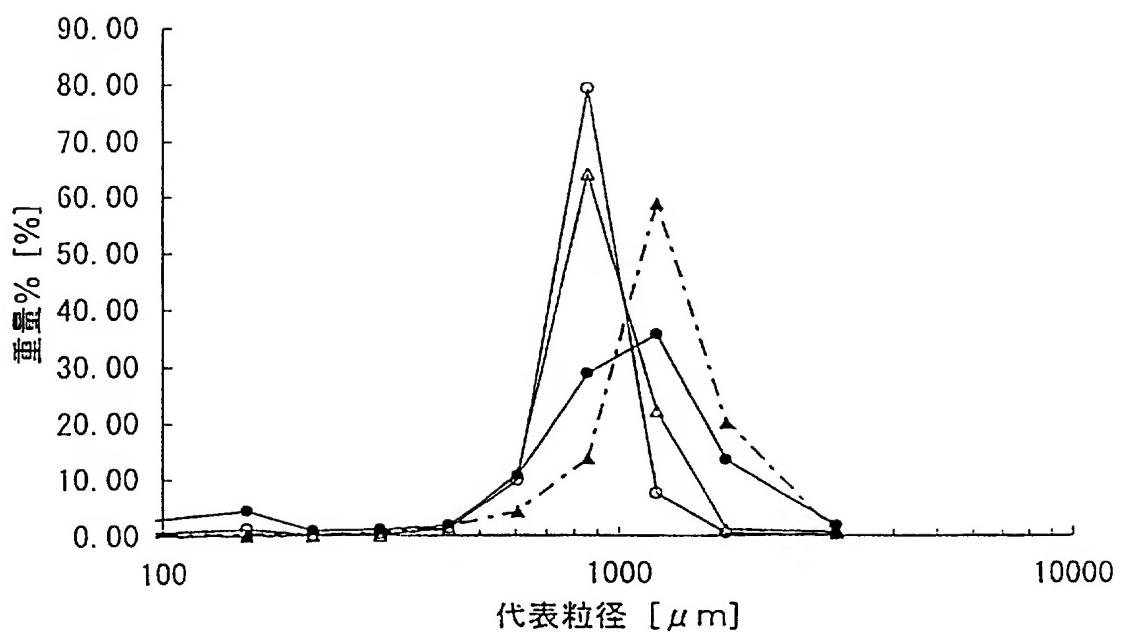
7. 搅拌転動造粒することにより、押出成形物又は球形化された押出成形物を被覆する請求項 6 記載の製造方法。

8. 被覆層の厚みが 200 μm 以下である請求項 6 又は 7 記載の製造方法。

9. 被覆層の組成が、水難溶性粉末を 20 ~ 95 重量% 、融点若しくは軟化点が 35 ~ 80 °C の熱可塑性水溶性バインダーを 5 ~ 30 重量% 含む請求項 6 ~ 8 いずれか記載の製造方法。

10. 請求項 1 ~ 9 いずれか記載の製造方法により得られる酵素造粒物と洗浄剤とが混合してなる洗浄剤組成物。

第1図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTERInt. Cl⁶ C12N9/98, C11D3/386

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C12N9/98, C11D3/386

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

BIOSIS PREVIEWS, WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 08-041491, A (Kao Corp.), February 13, 1996 (13. 02. 96), Claims 1, 6; Par. No. (0040) (Family: none)	1 - 10
A	WO, 87/04184, A1 (Showa Denko K.K.), July 16, 1987 (16. 07. 87) & EP, 256127, A1 & US, 4940665, A & JP, 62-500536, A & DE, 3689727, B	1 - 10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
October 8, 1997 (08. 10. 97)Date of mailing of the international search report
October 21, 1997 (21. 10. 97)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.Authorized officer
Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl⁶ C12N 9/98, C11D 3/386

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl⁶ C12N 9/98, C11D 3/386

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

BIOSIS PREVIEWS, WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 08-041491, A (花王株式会社) 13.2月, 1996 (13.02.96) 特許請求の範囲第1、6項、【0040】(ファミリーなし)	1-10
A	WO 87/04184, A1 (昭和電工株式会社) 16.7月, 1987 (16.07.87) & EP, 256127, A1 & US, 4940665, A & JP, 62-500536, A & DE, 3689727, B	1-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 08.10.97	国際調査報告の発送日 21.10.97
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官(権限のある職員) 富永みどり 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3449